第30卷 第3期
2016年3月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 30 No. 3
March 2016

碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体的制备与表征

赵永华[1] 马兆昆[1] 宋怀河[1] 陈 铭[1] 周正刚[2]

1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029
2. 中航工业复合材料技术中心 北京 101300

摘 要 利用改进Hummers法制备氧化石墨烯, 通过“grafting to”法接枝到用硅烷偶联剂Kh550处理的碳纤维表面, 从而获得碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体。通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、拉曼光谱(Raman)、X射线光电子能谱(XPS)和红外光谱(IR)对获得的多尺度碳纤维的形貌、结构和表面官能团进行了表征, 并利用纤维电子强力仪和电阻率仪研究了接枝前后碳纤维力学性能和传导性能的变化。结果表明, 氧化石墨烯主要接枝在碳纤维表面的沟槽和缺陷处, 碳纤维表面不饱和碳原子数目增加, 微晶尺寸减小, 接枝后碳纤维的拉伸强度提高了9.8%, 断裂伸长率提高了13.1%, 而其电导率降低了11.6%。

关键词 无机非金属材料, 碳纤维, 氧化石墨烯, 硅烷偶联剂, 接枝

分类号 TB321 文章编号 1005-3093(2016)03-0229-06

Synthesis and Characterization of Carbon Fibers Multi-scale Reinforcement with Grafted Graphene Oxide

ZHAO Yonghua[1] MA Zhaokun[1*] SONG Huaihe[1] CHEN Ming[1] ZHOU Zhenggang[2]

1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2. AVIC Advanced Composites Center, Beijing 101300, China

Manuscript received January 13, 2015; in revised form May 21, 2015.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: 13911126076, E-mail: mazk@mail.buct.edu.cn

ABSTRACT A kind of carbon fiber / graphene oxide multi-scale reinforcement was prepared by "grafting to" method, with raw materials of the graphene oxide fabricated by a modified Hummers method and the carbon fiber treated with silane coupling agent Kh550.The prepared product was characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Ramanspectroscopy (Raman), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and infrared spectroscopy (IR). The mechanical properties and the conductivity of the reinforced carbon fiber were measured by electronic tensile strength tester for fiber and resistivity instrument. The results showthatafter grafting, the graphene oxide can be grafted onto grooves and defects of the carbon fiber surface; the number of unsaturated carbon atom increases andthe size of microcrystalline decreases on the surface of the carbon fiber; andthe tensile strength andthe fractureelongation of single carbon fiber may be increased up to 9.8% and 13.1%, respectively andhowever the conductivity of carbon fiber is reduced by 11.6%.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, carbon fiber, graphene oxide, silane coupling agent, grafting

碳纤维(CF)是20世纪50年代后发展起来的一种重要增强材料, 碳纤维具有比重小、高强高模、耐高温、耐磨擦、导电、导热、耐腐蚀等特点, 其复合材料应用在航天、导弹和运动器材上, 可以显著减轻重量, 提高有效载荷, 改善性能, 是航天工业的重要结构增强材料[1]。然而, 高温处理后的碳纤维表面惰性大, 与树脂基体的界面结合较弱, 获得的碳纤维复合材料力学性能较低[2]。因此, 通常要对碳纤维进行表面处理, 改善其复合材料的界面粘接质量, 从而提高材料的界面力学性能[3-4]。

石墨烯自2004年发现以来[5], 因其优异的力学

2015年1月13日收到初稿; 2015年5月21日收到修改稿。
本文联系人: 马兆昆
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.020

和传导等性能[6], 成为材料科学研究领域的热点之一。目前制备石墨烯的方法有很多, 采用改进Hummers法[7]制备氧化石墨烯, 其制备过程简单, 氧化石墨烯表面具有丰富的官能团, 分散性好, 从而容易形成更理想的界面结合状态, 制备高性能氧化石墨烯增强复合材料。

目前, 碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体的研究仍处于起步阶段。宋英[8]等采用聚酰胺一胺(PAMAM)树枝状大分子通过酰胺反应在碳纤维表面接枝氧化石墨烯, Li YB[9]等通过化学接枝方法在碳纤维表面接枝氧化石墨烯, 碳纤维复合材料的界面性能得到有效改善。Wu GP[10]等采用电化学沉积方法将氧化石墨烯沉积于碳纤维的表面, 然后经过热处理, 制备了碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体, 碳纤维复合材料的界面性能提高。Fan XY[11]等首先将氧化石墨烯分散于环氧树脂中, 用环氧树脂包覆碳纤维, 然后在高温N_2条件下热处理多尺度增强体, 观察氧化石墨烯在碳纤维表面的形态, 材料的单丝界面性能和拉伸性能得到改善。然而, 采用电化学沉积和包覆的方法, 碳纤维与氧化石墨烯之间的结合力较低, 碳纤维复合材料的力学性能及界面性能提高有限。

本文首先将硅烷偶联剂KH550接到酸氧化处理后的T300碳纤维表面; 然后将其放入改进Hummers法制备的氧化石墨烯水溶液中, 借助于热处理过程中碳纤维表面的硅烷偶联剂与氧化石墨烯之间的电荷吸附作用和化学反应, 将氧化石墨烯接枝到碳纤维表面; 最后对T300碳纤维新型增强体的表面官能团、表面形貌、单丝拉伸性能及传导性能进行了研究。通过这种接枝方法可使碳纤维表面氧化石墨烯含量较多, 并且碳纤维与氧化石墨烯之间以化学键的方式结合, 结合强度较高, 碳纤维的力学性能得到提高。

1 实验方法

1.1 氧化石墨烯的制备

采用改进Hummers法制备氧化石墨烯, 称取5 g人造石墨, 2.5 g $NaNO_3$加入三口烧瓶中, 再加入180 ml浓H_2SO_4; 在冰浴的条件下开始持续机械搅拌至混合完全后, 使温度小于4℃, 再向体系中加入15 g $KMnO_4$, 分三次加入, 防止引起剧烈反应; 将上述体系冰浴30 min, 然后升温至35℃, 保温24 h后将其倒入去离子水中, 滴加30%H_2O_2, 至无气泡, 溶液变成金黄色; 最后, 超声分离15 min, 用去离子水洗涤, 并透析至中性, 获得氧化石墨烯水溶液。

1.2 碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体的制备

采用东丽T300-6k碳纤维, 使用前用丙酮回流洗涤48 h, 除去表面胶层, 在100℃下干燥。将上述碳纤维样品浸入150 ml浓硝酸(69.7%), 冷凝回流2 h, 用去离子水洗涤至洗液呈中性, 再将样品真空干燥, 然后浸入6%(质量分数)KH550乙醇溶液中, 于78℃回流反应2 h, 用乙醇洗涤样品, 真空干燥, 得到KH550改性的CF。将碳纤维浸入氧化石墨烯水溶液中, 用盐酸将氧化石墨烯水溶液的PH调节到3, 在78℃下反应2 h, 在180℃热处理48 h, 得到碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体。

1.3 材料表征与测试

采用Supra55型场发射扫描电镜(SEM)观察所制备样品的微观结构与形貌。采用JEOL-3010型高分辨透射电镜(TEM)观察所制备氧化石墨烯的微观结构。利用Escalab250型X射线光电子能谱表征样品的元素组成。利用iS50型红外光谱(FT-IR)仪表征样品官能团种类, 采用KBr压片制样, 波长范围400~4000 cm^{-1}。采用法国JobinYvon公司的Aramis型显微激光拉曼(Raman)光谱仪, 记录范围0~4000 cm^{-1}, 激光波长为632.8 nm。由太仓纺织仪器厂生产的YGOOIA型纤维电子强力仪测量50根碳纤维的拉伸强度及断裂伸长率, 取其平均值。利用电阻率仪测量碳纤维样品的电导率, 测量方法: 用导电银胶将碳纤维固定在滤纸上, 用游标卡尺测量碳纤维的长度, 后用电阻率仪测量碳纤维的电阻, 可得到碳纤维的电阻率。

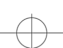
2 结果与讨论

2.1 表面形貌(SEM)分析

图1为碳纤维及氧化石墨烯/碳纤维多尺度增强体的表面结构图, 图1a为氧化石墨烯的高分辨透射图, 从图中边缘位可以看出氧化石墨烯厚度为1−5层, 从图1b可知, 硝酸处理后碳纤维表面会出现沟槽及缺陷, 从图1c可知, 硅烷偶联剂KH550处理后碳纤维表面的沟槽及缺陷明显减少, 主要是由硅烷偶联剂交联形成一层薄膜包覆在碳纤维表面导致的, 从图1d~1h可知, 碳纤维表面覆盖了一层氧化石墨烯, 样品(d, e)碳纤维表面出现一些颗粒状物质, 这主要是由氧化石墨烯的浓度太大导致部分氧化石墨烯团聚在碳纤维表面, 样品(f)碳纤维表面的氧化石墨烯分布比较均匀, 样品(g, h)碳纤维表面的氧化石墨烯分布不均匀, 碳纤维表面只有部分区域接枝上氧化石墨烯。

2.2 表面元素分析

为证实氧化石墨烯通过化学键接枝到碳纤维表面, 对接枝前后的碳纤维进行了XPS分析。T300-6k碳纤维表面主要由碳、氧、氮和硅等元素组成, C1s、O1s、N1s和Si2p的XPS吸收峰分别为284.92 eV, 532.66 eV, 400.59 eV, 102.34 eV(图2)。表1为接枝



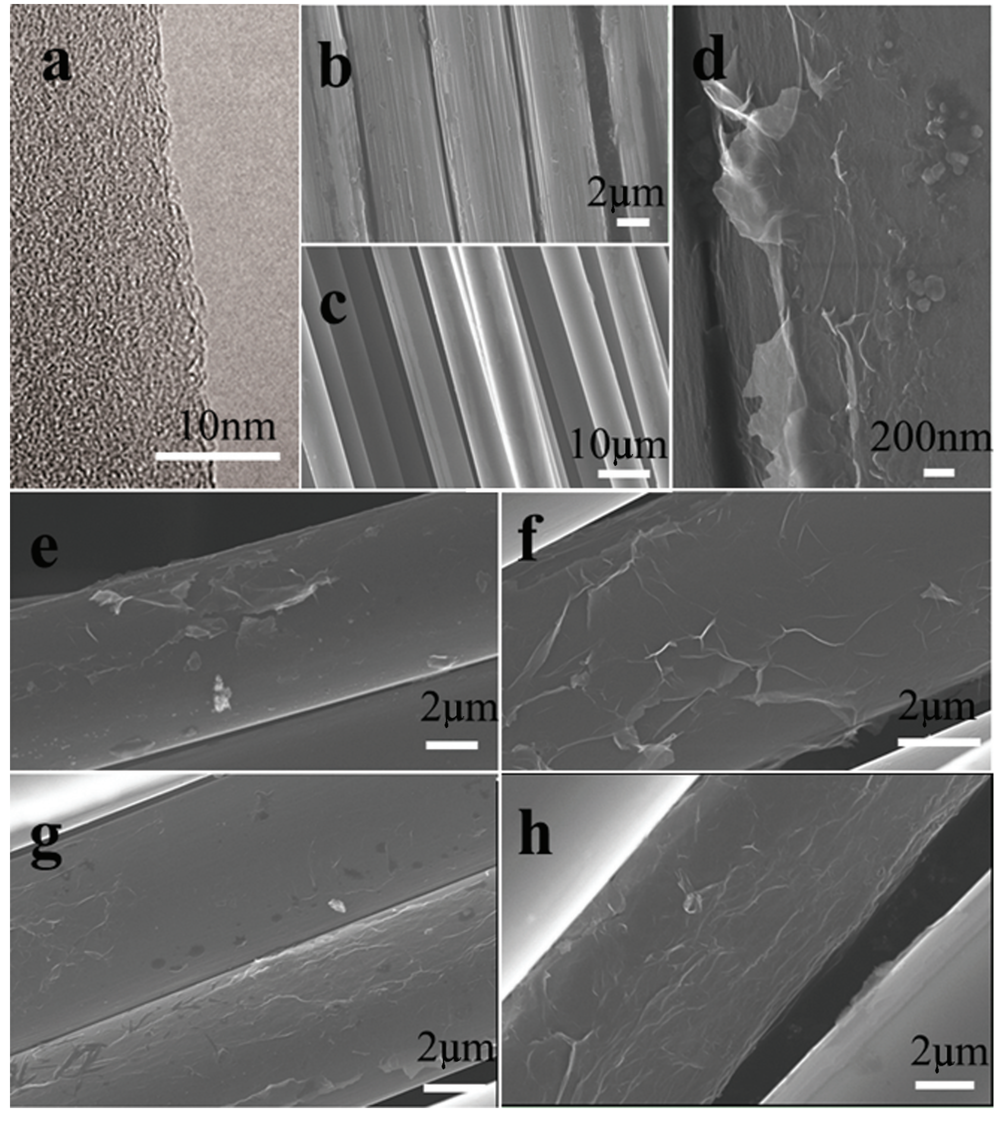


图 1 碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体的表面结构特征

Fig.1 (a) HRTEM of graphene oxide (GO); SEM images of the carbon fibers multi-scale reinforcement with grafted graphene oxide: (b) Carbon fiber (CF) treated with nitric acid; (c) CF-Nitric acid-Silanecouplin-gagentKH550; (d) CF-GO (1 mg/ml); (e) CF-GO (0.5 mg/ml); (f) CF-GO (0.25 mg/ml); (g) CF-GO (0.125 mg/ml); (h) CF-GO (0.0625 mg/ml)

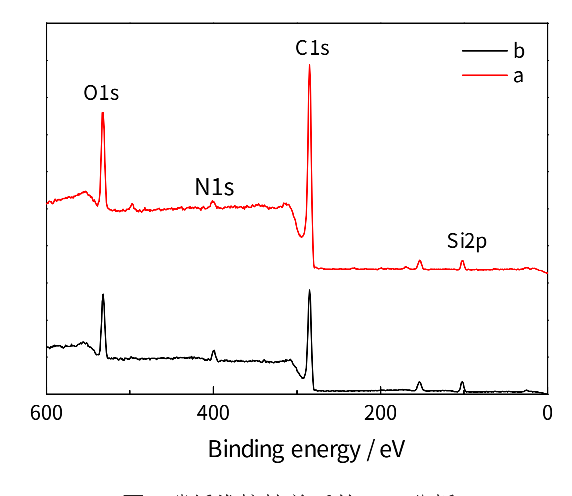


图 2 碳纤维接枝前后的 XPS 分析

Fig.2 XPS wide scan energy spectra of T300-6k carbon fiber, (a) CF; (b) CF+GO

表 1 T300-6k 碳纤维接枝前后的表面元素分析(质量分数)

Table 1 Surface elements analysis of T300-6k carbon fiber before and after grafting (mass fraction)

Fiber	C/%	O/%	N/%	Si/%
CF	76.5	16.13	1.90	4.46
CF+GO	69.24	17.17	4.47	8.5

前后碳纤维表面的元素含量, 可以看出, 接枝氧化石墨烯后碳纤维表面氧元素、氮元素、硅元素的含量明显增加, 碳元素的含量明显减少, 这主要是因为, 碳纤维表面接枝氧化石墨烯后, 其表面的含氮、氧元素的官能团数目增加。

图 3 为接枝氧化石墨烯前后碳纤维的 C1s 分

析。根据各种官能团在XPS谱上特定的结合能范围, 从图3a可知, 接枝前碳纤维表面主要存在C-C(284.87 eV), C-O(286.7 eV)的吸收峰。由表1可知, 接枝氧化石墨烯后碳纤维表面的硅元素明显增加, 说明硅烷偶联剂已经接枝到碳纤维表面。从图3b可知, 接枝氧化石墨烯后碳纤维表面增加了C-N(285.83 eV), N-C=O(288.37 eV)的吸收峰, 此吸收峰的出现说明硅烷偶联剂的氨-NH_2与氧化石墨烯表面的-COOH发生了酰胺反应。综上所述, 接枝氧化石墨烯后碳纤维表面的官能团数目明显增加, 氧化石墨烯通过化学键接枝到碳纤维表面。

图4为碳纤维表面各个处理阶段的红外光谱, 可以看出, 图4a硝酸酸化的碳纤维谱线在3445 cm^{-1}出现了-OH吸收峰, 另外2914 cm^{-1}是C-H的吸收振动峰, 1648 cm^{-1}是C=O的伸缩振动特征峰。与酸化的碳纤维相比, 硅烷偶联剂KH550处理的碳纤维(图

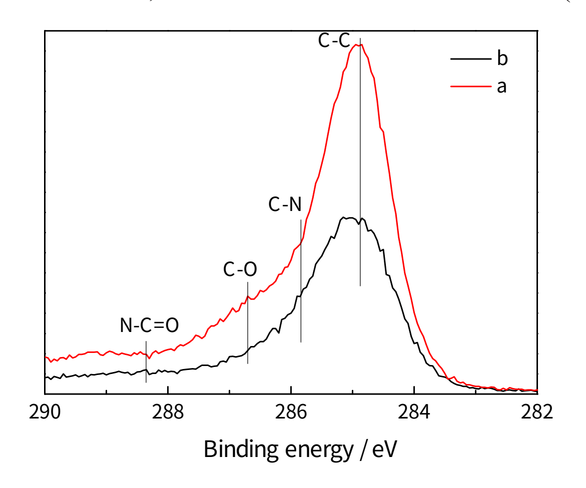


图3 碳纤维接枝前后的C1s分析

Fig.3 C1s spectra of T300-6k carbon fiber: (a) CF; (b) CF+GO

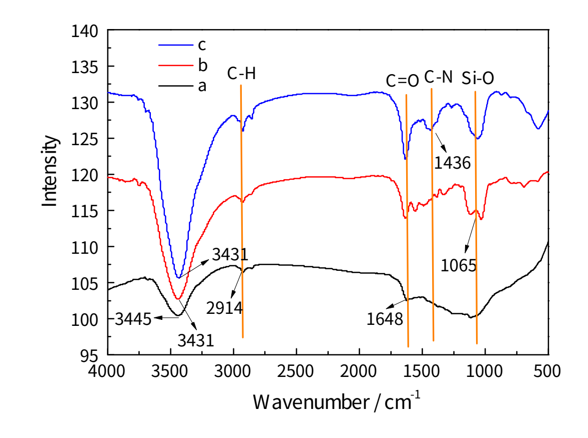


图4 碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体的红外光谱

Fig.4 FT-IR patterns of the carbon fibers multi-scale reinforcement with grafted graphene oxide: (a) CF- Nitric acid; (b) CF-Nitric acid-Silanecoupling agent; (c) CF-GO

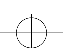
4b)在3431 cm^{-1}、1436 cm^{-1}、1030 cm^{-1}处出现明显的吸收峰, 分别对应N-H的伸缩振动特征峰、C-N的吸收峰和Si-O的不对称伸缩振动吸收峰, 说明碳纤维表面接枝上了硅烷偶联剂KH550。图4c为碳纤维接枝氧化石墨烯后的红外光谱图, 而与硅烷偶联剂处理的碳纤维相比, 3431 cm^{-1}处N-H的伸缩振动特征峰明显增强, 说明碳纤维表面的-NH_2与氧化石墨烯表面的羧基发生了酰胺反应, 也佐证了XPS分析得出的氧化石墨烯通过化学键接枝到碳纤维表面的结论, 据此可以推断出碳纤维表面接枝氧化石墨烯的反应历程如图5。

2.3 晶体结构分析

图6a, b, c分别为碳纤维、碳纤维表面接枝氧化石墨烯、碳纤维表面接枝氧化石墨烯800℃碳化2 h的Raman光谱。表2为样品拉曼光谱的各参数。Raman光谱在1332−1354、1598−1604 cm^{-1}分别对应D峰与G峰, G峰是由于碳环或长链中的所有sp2原子对的拉伸运动产生的, D峰是由于C原子晶格的缺陷的导致的。D峰与G峰相对强度I_D/I_G与样品中石墨微晶尺寸大小La有关, I_D/I_G与1/La[12]成正比。与图6a碳纤维的Raman光谱相比, 碳纤维表面接枝氧化石墨烯后, D峰向低波数偏移, D峰半高宽降低, G峰向高波数偏移, G峰半高宽降低, I_D/I_G增大。这说明碳纤维表面接枝氧化石墨烯后, 不饱和碳原子增加, 晶粒尺寸La变小。碳纤维表面接枝氧化石墨烯800℃碳化2 h的Raman光谱(图6c), 含氧基团大为减少, 由于这些含氧原子大部分以CO, CO_2等含碳分子的形式逸出, 将带走很多碳原子, 致使碳纤维表面和石墨烯表面出现很多缺陷, 使得晶粒尺寸降低, I_D/I_G增大。

2.4 碳纤维力学性能和传导性能

表3为未处理碳纤维及氧化石墨烯/碳纤维多尺度增强体的力学性能。由表3知碳纤维表面接枝氧化石墨烯后, 碳纤维的拉伸强度和断裂伸长率都有不同程度的提高, 碳纤维的电导率降低。接枝前碳纤维的拉伸强度为3.72 Gpa, 断裂伸长率为3.07%, 电导率为664.9 $\Omega^{-1}cm^{-1}$(表3a); 当氧化石墨烯的浓度为1 mg/ml时, 接枝后碳纤维的拉伸强度为3.50 Gpa, 断裂伸长率为3.19%, 电导率为603.6 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, 比接枝前碳纤维的拉伸强度降低了6.5%, 断裂伸长率提高3.84%, 电导率降低了9.2%(表3b); 当氧化石墨烯的浓度为0.25 mg/ml时, 接枝后碳纤维拉伸强度为4.09 Gpa, 断裂伸长率为3.47%, 电导率为628 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, 比接枝前碳纤维的拉伸强度提高了9.8%, 断裂伸



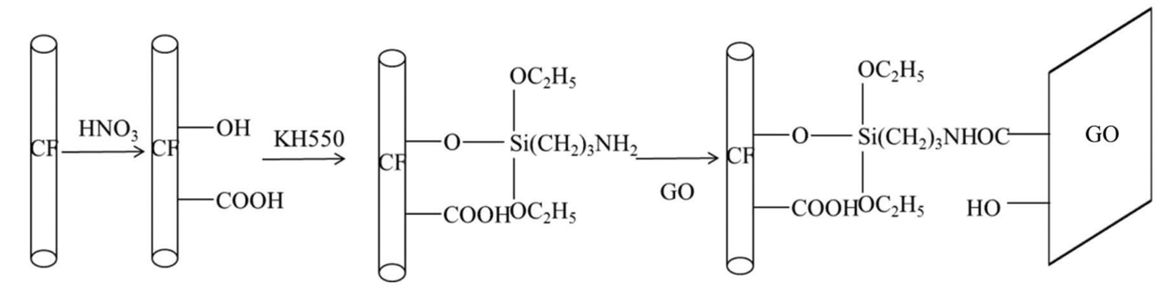


图 5 碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体的反应历程

Fig.5 Reaction mechanism of the carbon fibers multi-scale reinforcement with grafted graphene oxide

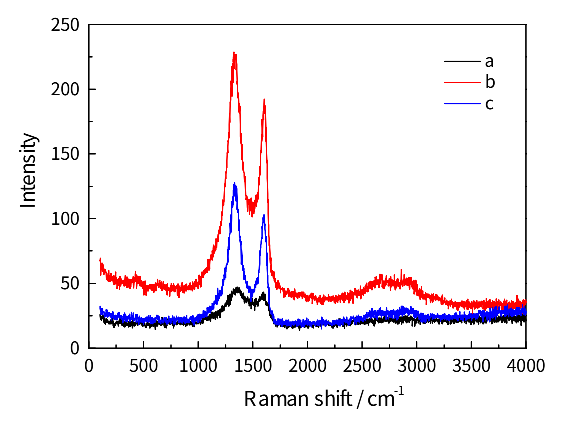


图 6 碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of the carbon fibers multi-scale reinforcement with grafted graphene oxide: (a) CF; (b) CF+GO (0.25 mg/ml); (c) CF+GO+800℃

长率提高了 13.1%, 电导率降低了 6.75% (表 3d 样品)。碳纤维拉伸强度的变化主要是由于石墨烯包覆碳纤维的表面, 并且碳纤维与氧化石墨烯之间形成了化学键, 改善了碳纤维的表面结构, 使得碳纤维表面晶粒尺寸减小, 有效阻止了碳纤维的断裂, 从而提高了碳纤维的拉伸强度和断裂伸长率; 而表 3 中 b 样品强度的降低则可能是由于, 氧化石墨烯的浓度太高导致部分氧化石墨烯团聚在碳纤维表面, 出现一些颗粒状物质(图 1d), 导致一些缺陷, 使得碳纤维的拉伸强度降低。由于氧化石墨烯导电性差, 接枝氧化石墨烯后碳纤维表面晶粒减小, 含硅官能团增加, 使得碳纤维的电导率降低。

表 2 碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体拉曼光谱的 D 峰和 G 峰的各参数

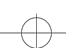
Table 2 D band and G band of Raman for the carbon fibers multi-scale reinforcement with grafted graphene oxide

Samples	D band			G band			I_D/I_G
	P (cm^{-1})	I_D	FWHM	P (cm^{-1})	I_G	FWHM	
a	1354.4	47.3	271.9	1589.4	43.1	128.6	1.096
b	1326.4	228.6	161.5	1604.9	192.1	98.9	1.190
c	1333.0	127.7	125.3	1603.3	103.0	75.8	1.240

表 3 碳纤维/氧化石墨烯多尺度增强体的力学性能

Table 3 Mechanical properties of the carbon fibers multi-scale reinforcement with grafted graphene oxide

Samples	Graphene oxide concentration (mg/ml)	Tensile strength (GPa)	Elongation at break (%)	Electrical conductivity ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
a	0	3.72	3.07	664.9
b	1	3.50	3.19	603.6
c	0.5	3.82	3.53	587.8
d	0.25	4.09	3.47	628
e	0.125	3.86	3.60	600.1
f	0.0625	3.85	3.25	613.2





3 结　论

采用“grafting to”接枝方法制备了氧化石墨烯/碳纤维多尺度增强体, 探究了氧化石墨烯浓度对氧化石墨烯/碳纤维多尺度增强体的影响, 发现氧化石墨烯的浓度为0.25mg/ml, 碳纤维表面接枝氧化石墨烯的效果最佳。碳纤维表面接枝氧化石墨烯后, 其电导率比接枝前碳纤维降低了6.75%, 拉伸强度比接枝前碳纤维提高了9.8%, 断裂伸长率比接枝前碳纤维提高了13.1%。

参 考 文 献

1 HAO Yuankai, XIAO Jiayu, *High performance composite materials science* (Beijing, Chemical Industry Press, 2004)
(郝元恺, 肖加余, 高性能复合材料学 (北京, 化学工业出版社, 2004))

2 HE Fu, *Carbon fiber and its application technology* (Beijing: Chemical Industry Press, 2004)
(贺　福, 碳纤维及其应用技术 (北京, 化学工业出版, 2004))

3 De. Riccardis, M. F, Carbone. D, Dikonimos, M. T. Anchorage of carbon nanotubes grown on carbon fibres, Carbon, **44**, 671(2006)

4 Sharma S P, Lakkad S C, Compressive strength of carbon nanotubes grown on carbon fiber reinforced epoxy matrix multi-scale hybrid composites, Surface and Coatings Technology, **205**, 350 (2010)

5 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, **306**, 666(2004)

6 WANG Xuefei, ZHANG Yonggang, CHEN Yousi, QIAN Xin, JIANG Chi, SONG Chen, YANG Jianhang, Research progress of carbon fiber multi-scale reinforcement body, With the application of high-tech fibers, **38**(5), 40(2013)
(王雪飞, 张永刚, 陈友汜, 钱　鑫, 江　驰, 宋　晨, 杨建行, 碳纤维多尺度增强体的研究进展, 高科技纤维与应用, **38**(5), 40(2013))

7 Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, Carbon, **44**, 3342(2006)

8 LIU Xiuying, SONG ying, LI Cunmei, WANG Fuping, Carbon fiber grafted graphene oxide new enhanced synthesis and characterization of body system, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **27** (11), 2128(2011)
(刘秀影, 宋　英, 李存梅, 王福平, 氧化石墨烯接枝碳纤维新型增强体的制备与表征, 无机化学学报, **27**(11), 2128(2011))

9 Li Yibin, Peng Qingyu, He Xiaodong, Hu Pingan, Wang Chao, Shang Yuanyuan, Wang Rongguo, Jiao Weicheng, Lv Hongzhen, Synthesis and characterization of a new hierarchical reinforcement bychemically grafting graphene oxide onto carbon fibers, Journal of Materials Chemistry, **22**, 18748(2012)

10 Huang ShY, Wu G P, Chen Ch M, Yu Y, Zhang ShCh, Lu Ch X, Electrophoretic deposition and thermal annealing of a grapheme oxide thin on carbon fiber surfaces, Carbon, **52**, 605(2013)

11 Fan X Y, Zh X Q, Yan Ch, Li Hongzhou, Interfacial microstructure and propertiesof carbon fiber composites modified with graphene oxide, Applied Materials & Interfaces, **4**, 1543(2012)

12 Ferrari A C, Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B, **61**(20), 14095 (2000)

